

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006512

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-111460
Filing date: 05 April 2004 (05.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 1 4 6 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 1 1 4 6 0
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 出光興産株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



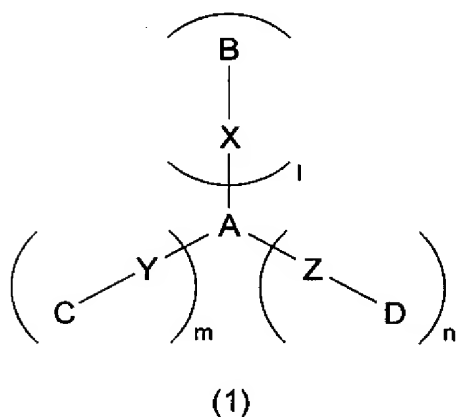
【書類名】 特許願
【整理番号】 IDS1609A
【提出日】 平成16年 4月 5日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 石井 宏寿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 大和田 貴紀
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 東京工業大学内
 【氏名】 柴崎 祐二
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 東京工業大学内
 【氏名】 上田 充
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013619
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200132

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

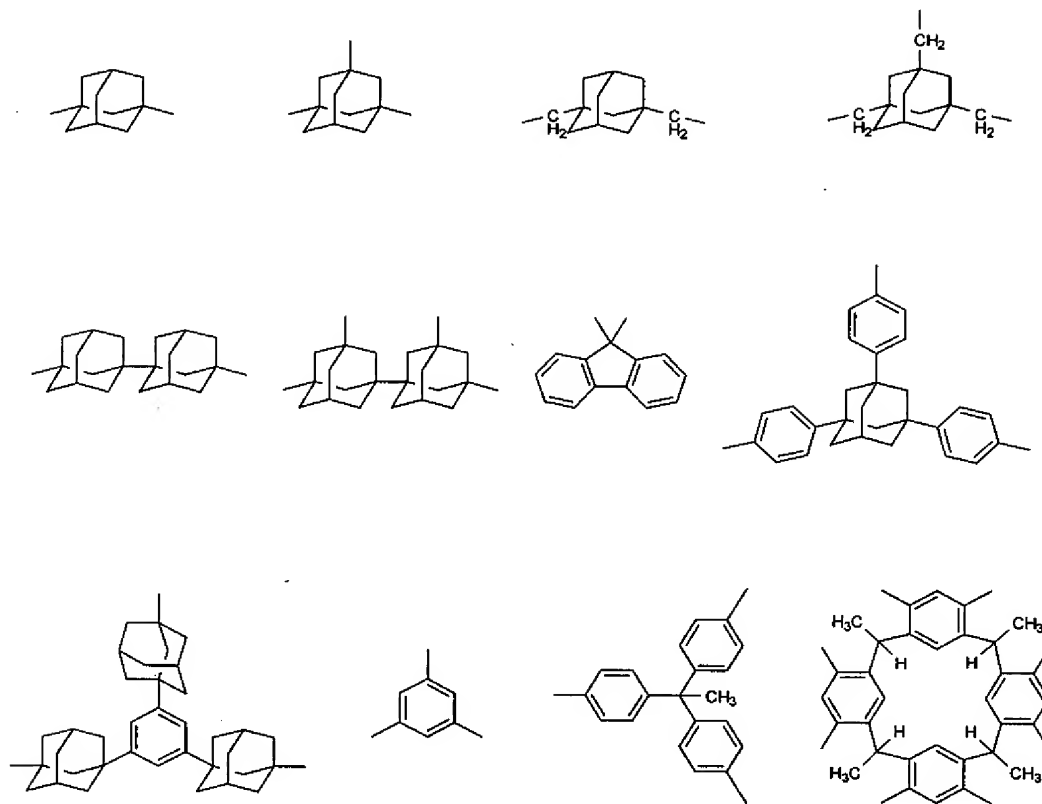
酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式（１）で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

【化 1】



【式中、Aは、

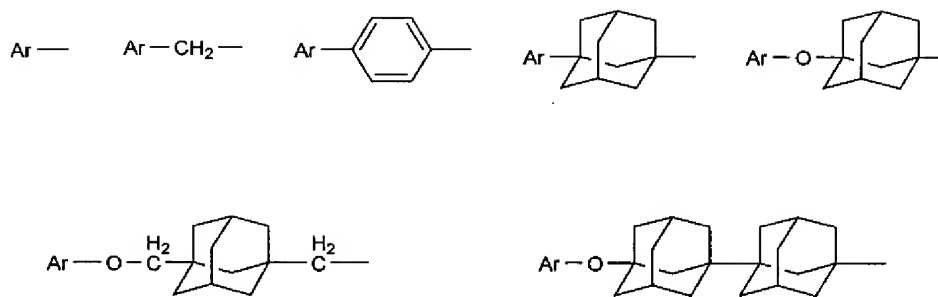
【化 2】



で表される有機基であり、

B、C 及び D は、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又は

【化3】



【Ar は、RO- 及び／又は ROCO-（R、RO- 及び ROCO- は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である）で置換されたフェニル基又はナフチル基である。】

で表される有機基であり、

X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1 + m + n = 2、3、4$ 又は 8 である。】

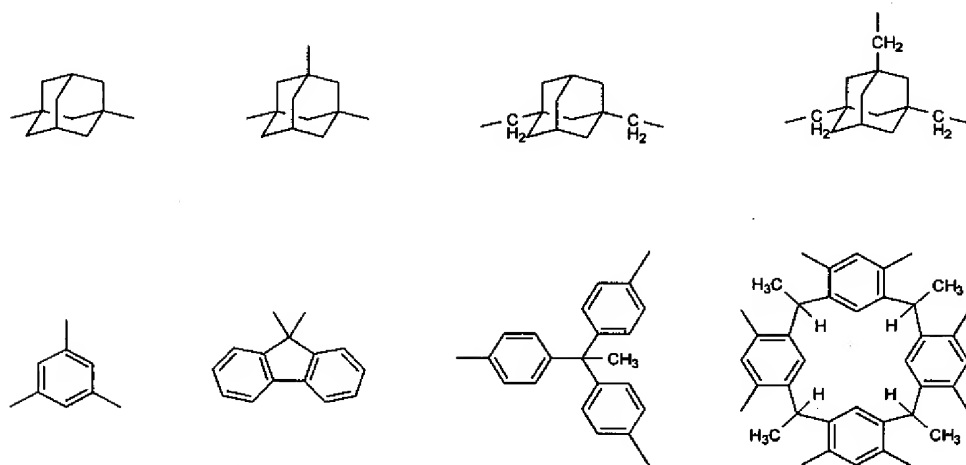
【請求項2】

前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が 2 nm 以下である請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】

前記Aが、

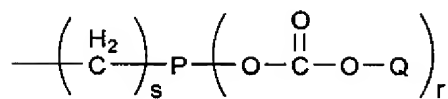
【化4】



で表される有機基であり、

前記B、C 及びDが、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、

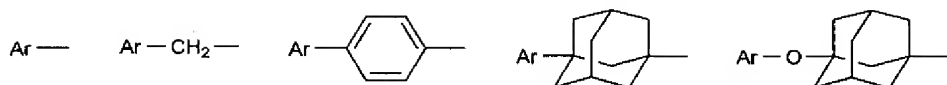
【化5】



【P は、炭素数 $6 \sim 20$ の $(r + 1)$ 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 $4 \sim 30$ の有機基であり、r は、 $1 \sim 10$ の整数であり、s は、 $0 \sim 10$ の整数である。】

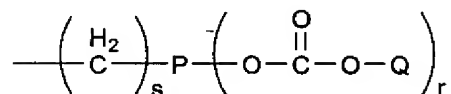
で表される有機基、又は

【化 6】



【A r は、R O—及び／又はR O C O—（R は、水素、t e r t—ブチル基、t e r t—ブチロキシカルボニルメチル基、t e r t—ブチロキシカルボニル基、1—テトラヒドロピラニル基、1—テトラヒドロフラニル基、1—エトキシエチル基、1—フェノキシエチル基、又は

【化 7】



【P は、炭素数 6 ～ 2 0 の（r + 1）価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 3 0 の有機基であり、r は、1 ～ 1 0 の整数であり、s は、0 ～ 1 0 の整数である。】

で表される有機基である）で置換されたフェニル基又はナフチル基である。】

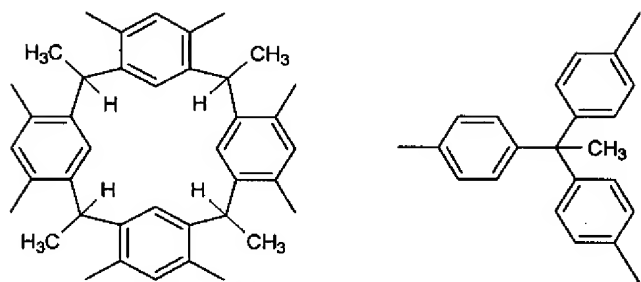
で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、相互に独立な、単結合又はエーテル結合である請求項 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記Aが、

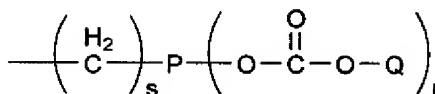
【化 8】



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、相互に独立な、水素原子、t e r t—ブチル基、t e r t—ブチロキシカルボニルメチル基、t e r t—ブチロキシカルボニル基、1—テトラヒドロピラニル基、1—テトラヒドロフラニル基、1—エトキシエチル基、1—フェノキシエチル基、又は

【化 9】



【P は、炭素数 6 ～ 2 0 の（r + 1）価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 3 0 の有機基であり、r は、1 ～ 1 0 の整数であり、s は、0 ～ 1 0 の整数である。】

で表される有機基であり、

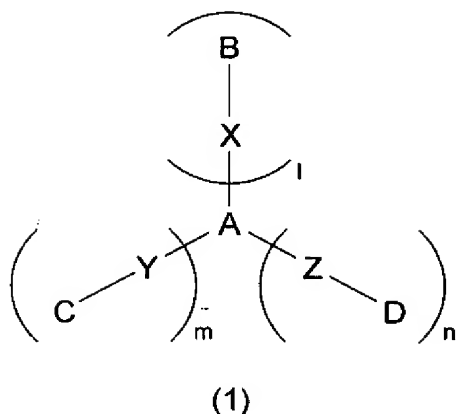
前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式（1）で表される感放射

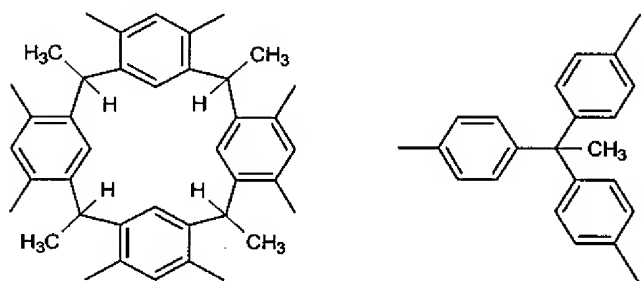
線性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

【化 1 0】



【式中、Aは、

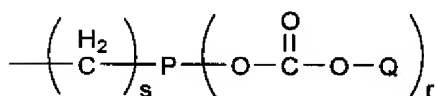
【化 1 1】



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、又は

【化 1 2】



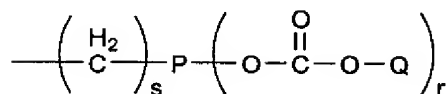
【Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。】

で表される有機基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1+m+n=3又は8である。】

【請求項6】

前記

【化 1 3】



で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項7】

前記放射線が、極端紫外光又は電子線である請求項5又は6に記載のフォトレジスト組

成物。

【請求項 8】

前記 B、C 及び D のうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記 X、Y 及び Z が、エーテル結合である請求項 1～7 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】

前記フォトレジスト基材中の塩基性不純物の含有量が 10 ppm 以下である請求項 1～8 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

【請求項 11】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトレジスト組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジスト組成物、特に超微細加工用フォトレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

極端紫外光（Extreme Ultra Violet、EUV）又は電子線によるリソグラフィーは、半導体等の製造において、高生産性、高解像度の微細加工方法として有用であり、それに用いる高感度、高解像度のフォトレジストを開発することが求められている。これらリソグラフィーにおいて使用するフォトレジストは、所望する微細パターンの生産性、解像度等の観点から、その感度を向上させることが欠かせない。

【0003】

極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50nm程度までの微細加工が可能であることが知られている。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大のメリットである50nm以下のパターンを作成すると、低感度、ラインエッジラフネスが大きい、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能のフォトレジストを開発することが求められていた。

【0004】

この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生剤が高濃度である化学増幅ポジ型フォトレジストを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシスチレン／スチレン／ターブチルアクリレートからなるターポリマーからなる基材、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ（ターブチルフェニル）ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された100nmまでの加工が限界であると考えられた。これは光酸発生剤の過剰添加による基材の過剰反応、即ち、非露光部への酸の過剰拡散が原因と推定される。

【特許文献1】 特開2002-055457号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、極端紫外光や電子線等による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0006】

上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、従来のフォトレジストによる超微細加工の際に生ずる問題は、従来使用されてきた高分子化合物からなるフォトレジスト基材の分子形状や、フォトレジスト基材の分子構造中の保護基の構造に基づく反応性、又は、フォトレジスト基材合成時に反応剤や触媒として用いたため残留したり、人体や環境から混入したりする塩基性不純物が、フォトレジストの感度低下に起因することを突き止めた。

特に、フォトレジストにおいて、極端紫外光や電子線がフォトレジスト層を通過する際の吸収度が高く、光源の強度が低い場合には、光酸発生剤を高濃度にすることがあるが、

これに塩基性不純物が微量でも混入すると、酸発生剤から発生したプロトン进行中和するため所望の反応が進行しなくなる。この問題は、特に、カリックスレゾルシナレン系フォトレジストに顕著である。

本発明者らは、これらの問題を解消した、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネス等の特徴を具備するフォトレジスト組成物を見出し、本発明を完成させた。

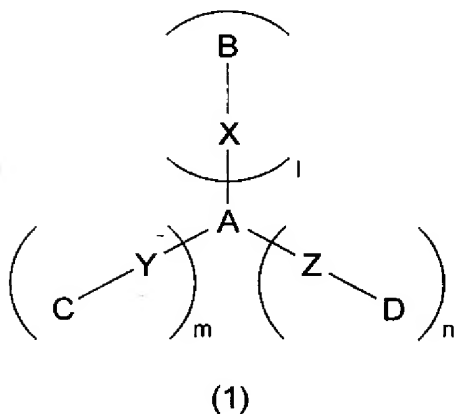
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、以下のフォトレジスト組成物等が提供される。

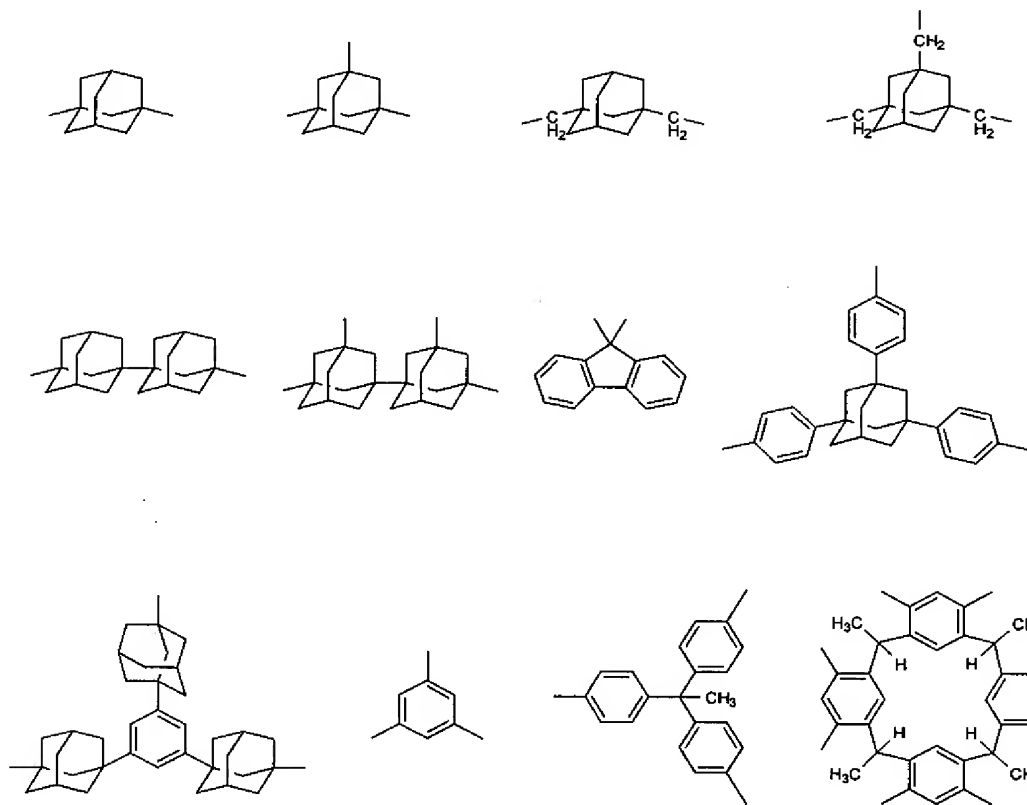
1. 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

【化14】



【式中、Aは、

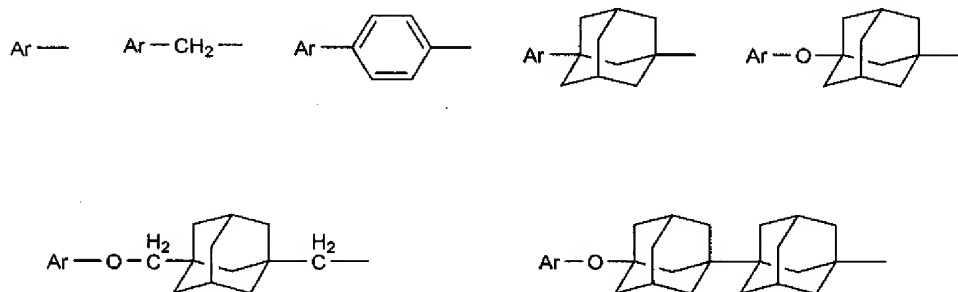
【化15】



で表される有機基であり、

B、C 及び D は、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又は

【化 1 6】



〔Ar は、R O — 及び / 又は R O C O — (R、R O — 及び R O C O — は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。〕

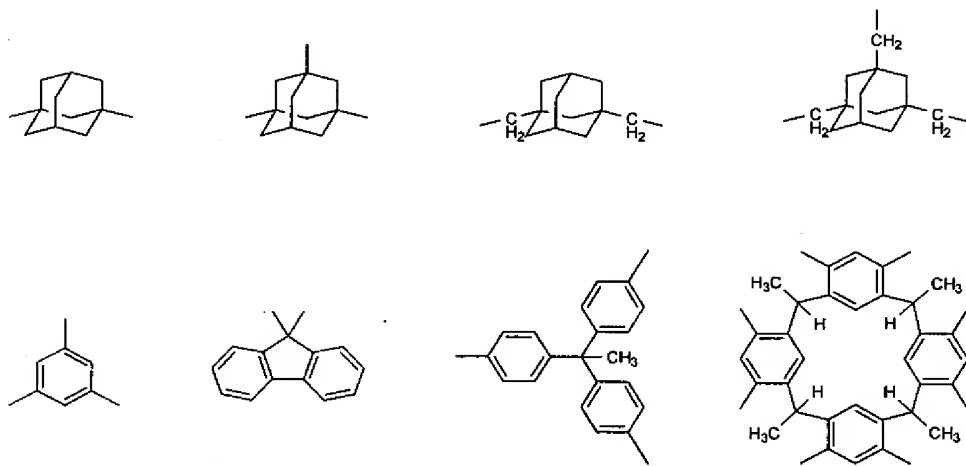
で表される有機基であり、

X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1 + m + n = 2$ 、3、4 又は 8 である。〕

2. 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が 2 nm 以下である 1 に記載のフォトレジスト組成物。

3. 前記 A が、

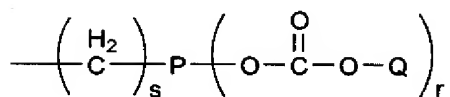
【化 1 7】



で表される有機基であり、

前記 B、C 及び D が、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基

【化 1 8】



〔P は、炭素数 6 ～ 20 の (r + 1) 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 30 の有機基であり、r は、1 ～ 10 の整数であり、s は、0 ～ 10 の整数である。〕

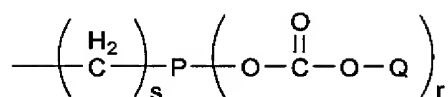
で表される有機基、又は

【化 19】



【Ar は、RO—及び／又はROCO—（Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

【化 20】



【P は、炭素数 6 ～ 20 の（r + 1）価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 30 の有機基であり、r は、1 ～ 10 の整数であり、s は、0 ～ 10 の整数である。】

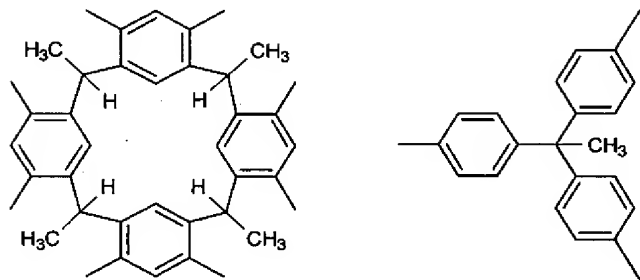
で表される有機基である）で置換されたフェニル基又はナフチル基である。】

で表される有機基であり、

前記 X、Y 及び Z が、相互に独立な、単結合又はエーテル結合である 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

4. 前記 A が、

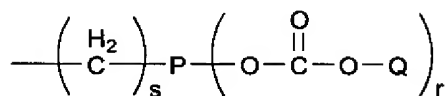
【化 21】



で表される有機基であり、

前記 B、C 及び D が、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

【化 22】



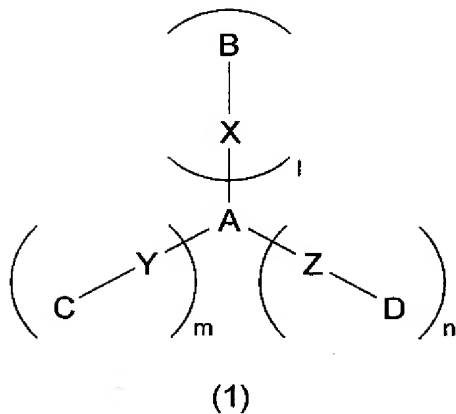
【P は、炭素数 6 ～ 20 の（r + 1）価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 30 の有機基であり、r は、1 ～ 10 の整数であり、s は、0 ～ 10 の整数である。】

で表される有機基であり、

前記 X、Y 及び Z が、エーテル結合である 1 ～ 3 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

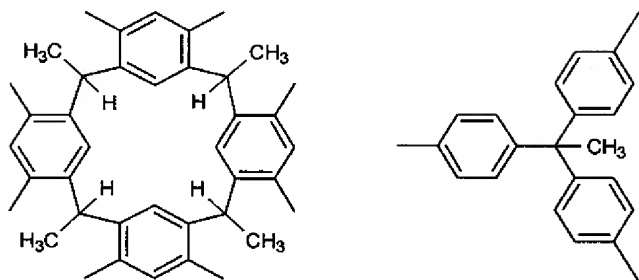
5. 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式（1）で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

【化 2 3】



【式中、Aは、

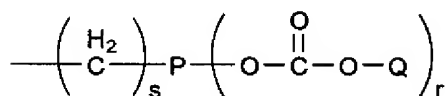
【化 2 4】



で表される有機基であり、

B、C 及び D は、相互に独立な、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、又は

【化 2 5】

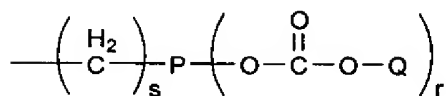


【P は、炭素数 6 ～ 20 の (r + 1) 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 30 の有機基であり、r は、1 ～ 10 の整数であり、s は、0 ～ 10 の整数である。】

で表される有機基であり、X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1 + m + n = 3 又は 8 である。】

6. 前記

【化 2 6】



で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は 3, 5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である 5 に記載のフォトレジスト組成物。

7. 前記放射線が、極端紫外光又は電子線である 5 又は 6 に記載のフォトレジスト組成物。

8. 前記 B、C 及び D のうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記 X、Y 及び Z が、エーテル結合である 1 ～ 7 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

9. 前記フォトレジスト基材中の塩基性不純物の含有量が10ppm以下である1～8のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

10. 1～9のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

11. 1～9のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、極端紫外光や電子線等による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明のフォトレジスト組成物について説明する。

本発明の組成物は、フォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含む。好ましくは、さらに溶媒を含む。即ち、本発明の組成物は、好ましくは、これら各成分と、これらを溶解するための溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成物にすることが好ましい。

【0010】

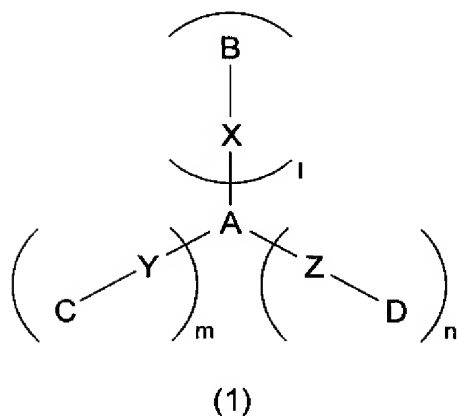
本発明の組成物に含まれるフォトレジスト基材は、下記一般式(1)で表される有機化合物からなる。この化合物は、感放射線性である。

ここで、放射線とは、波長が10～300nmの紫外光、具体的には、極端紫外光及び真空紫外光、又は電子線、イオンビーム等を意味する。

【0011】

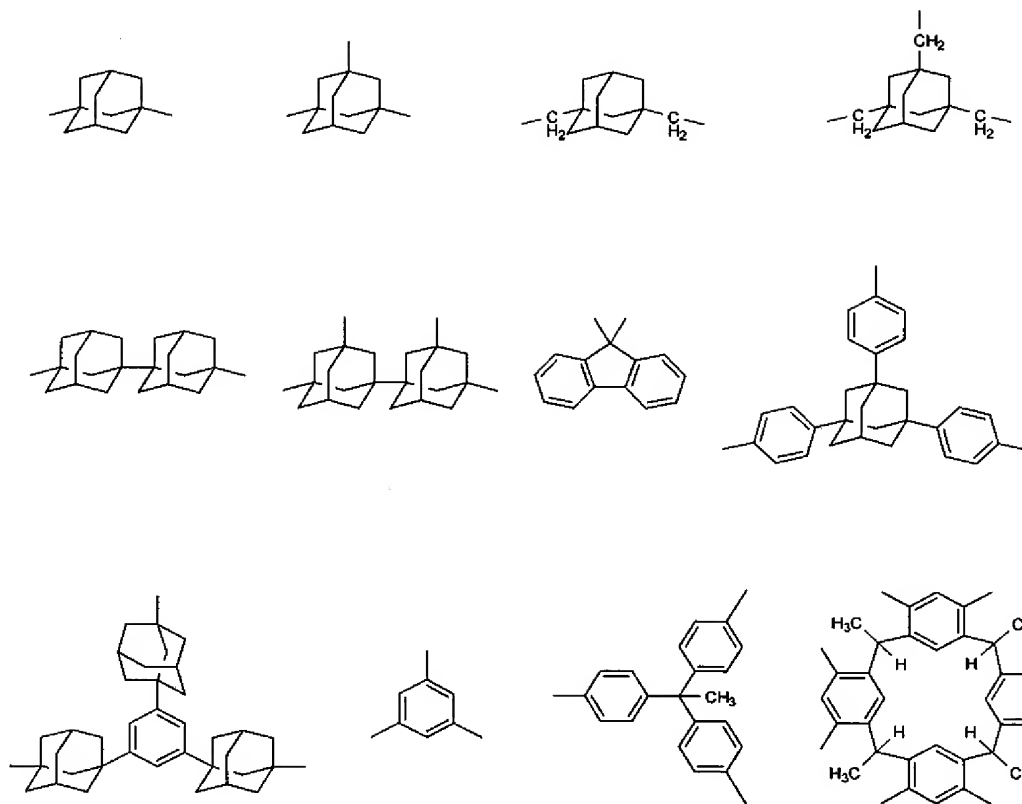
本発明で用いる化合物は、好ましくは、極端紫外光及び／又は電子線反応性であり、より好ましくは電子線反応性である。尚、これらの化合物は、これら以外の一般的な放射線（例えば、赤外光、可視光紫外光、紫外光（g線、i線等）、X線等）にも反応することができる。

【化27】



【式中、Aは、

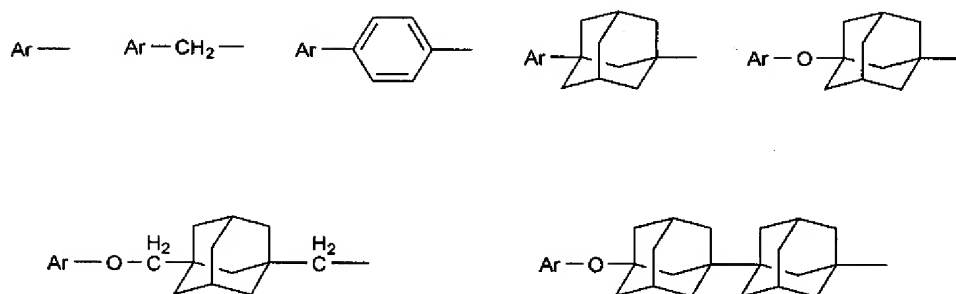
【化 2 8】



で表される有機基であり、

B、C 及び D は、相互に独立な、感放射線性基、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又は

【化 2 9】



【Ar は、R O- 及び / 又は R O C O- (R、R O- 及び R O C O- は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。】

で表される有機基であり、

X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1 + m + n = 2、3、4$ 又は 8 である。】

【0 0 1 2】

B ~ D は、放射線の照射により反応性を示す置換基 (感放射線性基)、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらを含む置換基である。

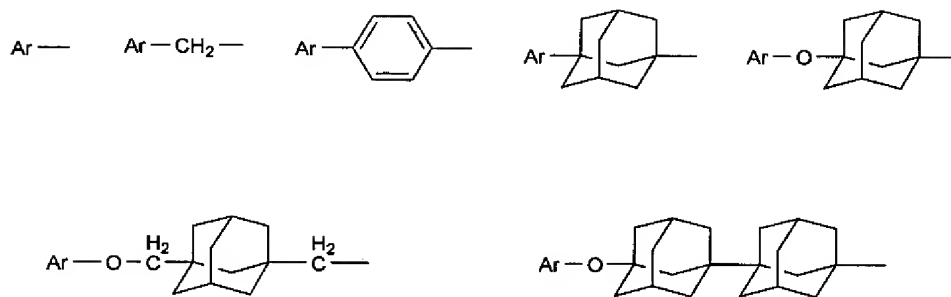
B、C 及び D のうち、少なくとも一つは水素原子であることが好ましい。

【0 0 1 3】

置換基 B ~ D の具体例としては、以下に示す有機基、及び後述する感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基 R、R O- 及び R O C O- が

挙げられる。

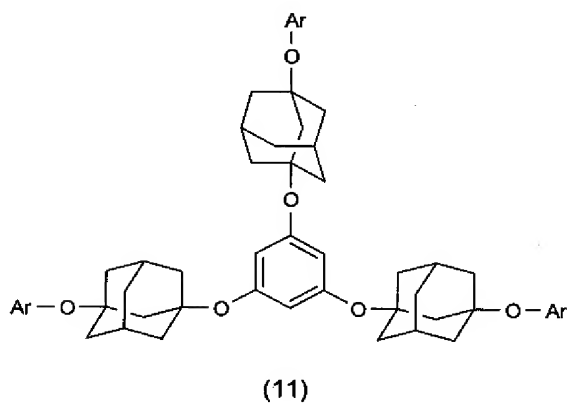
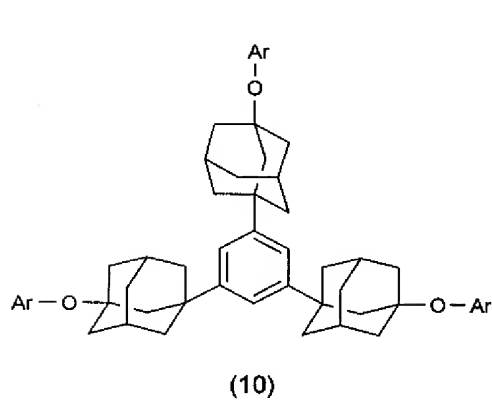
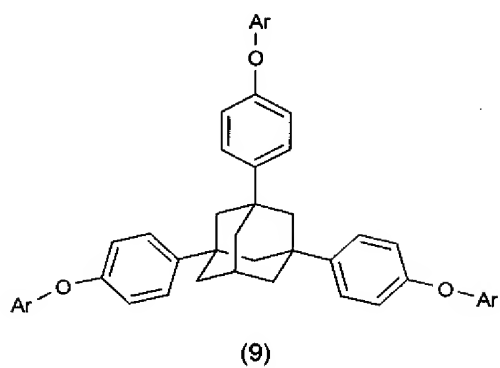
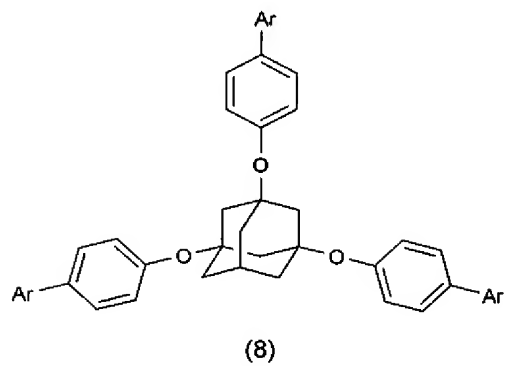
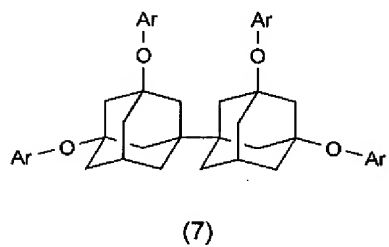
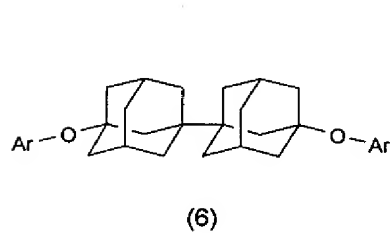
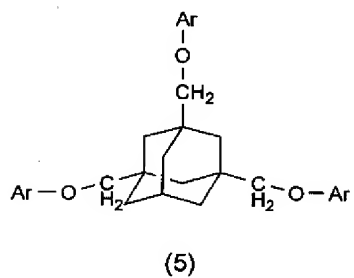
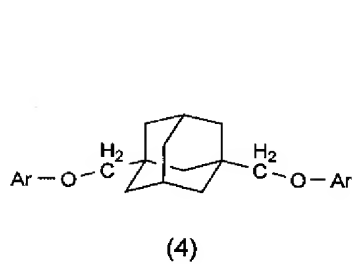
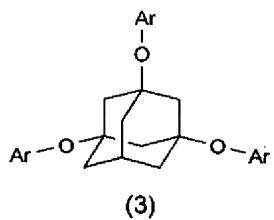
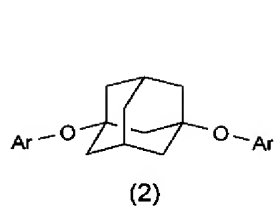
【化 3 0】

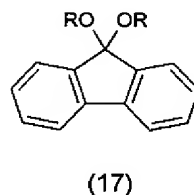
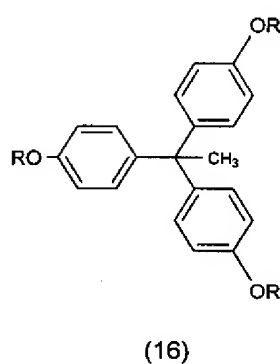
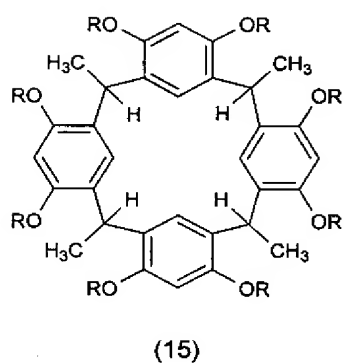
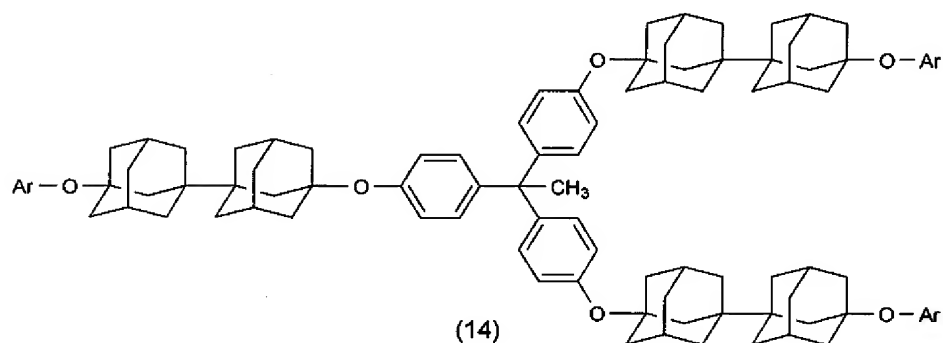
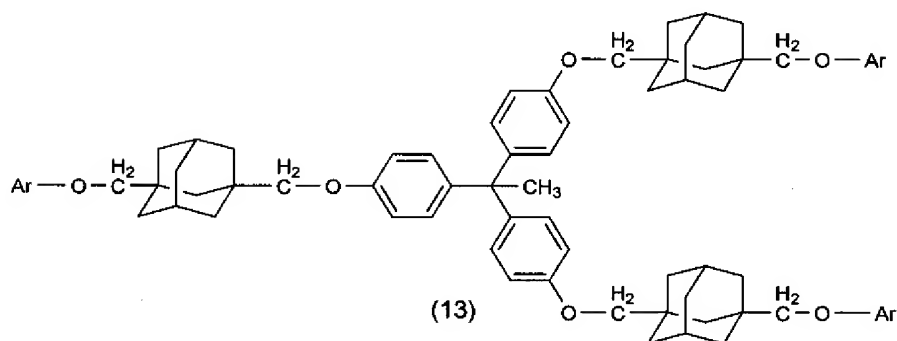
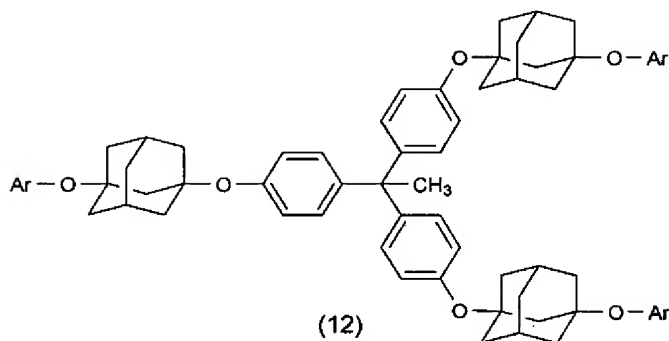


【A r は、R O — 及び／又は R O C O —（R、R O — 及び R O C O — は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である）で置換されたフェニル基又はナフチル基である。】

【 0 0 1 4 】

本発明で用いる化合物としては、具体的に、下記式（2）～（17）の化合物及びこれらの位置異性体等が挙げられる。

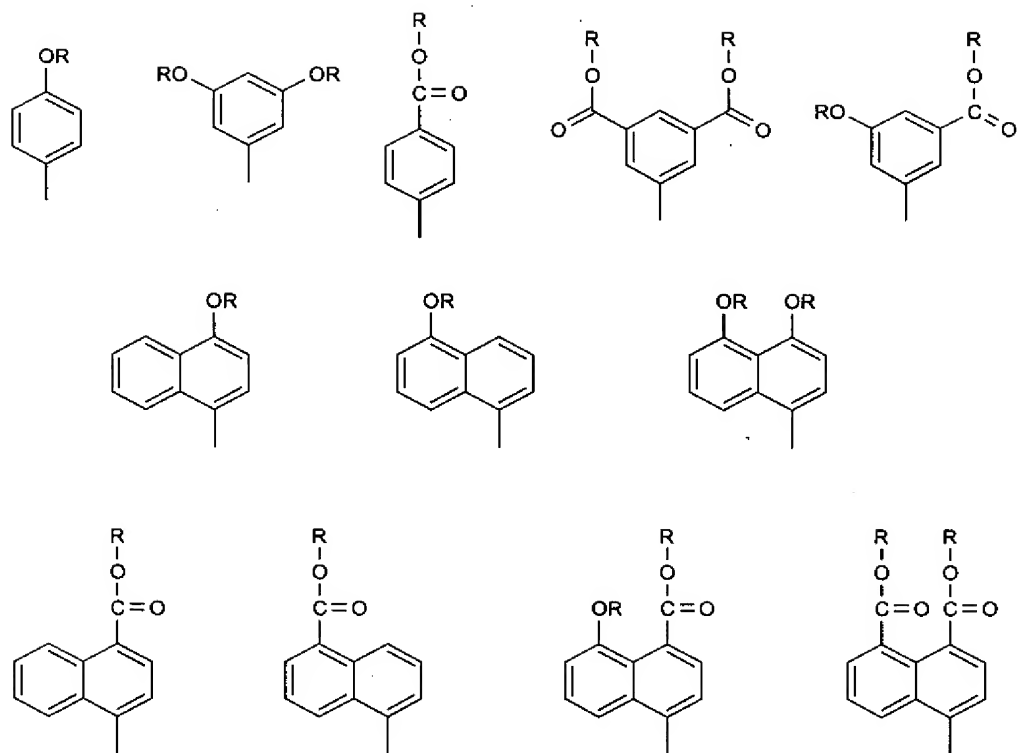




【 0 0 1 5 】

上記式（２）～（１４）において、置換基Ａｒは、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基Ｒ、ＲＯ－及びＲＯＣＯ－（後述）を含んでいれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、以下に示す置換基及びこれらの位置異性の置換基等が挙げられる。置換基Ａｒは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

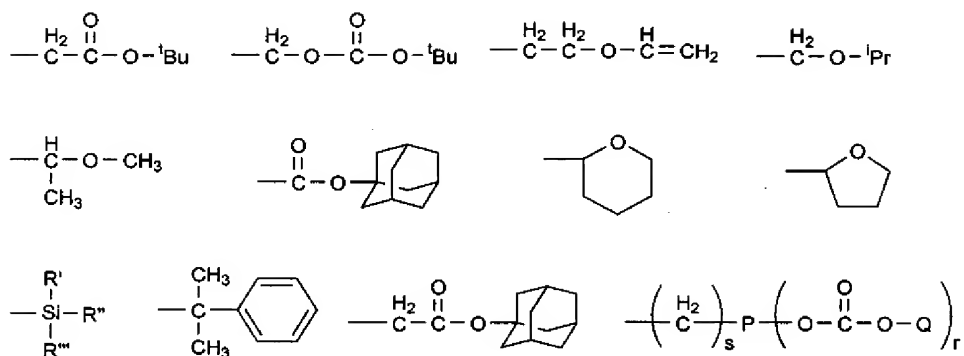
【化 3 2】



【 0 0 1 6 】

上記式（15）～（17）及び上記置換基 Ar において、置換基 R、R Oー及び R O C Oーは、感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基であれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、Rとして例示すると、水素；tert-ブチル基、アダマンチル基等の三級炭化水素基；tert-ブトキシカルボニル基等の、R Oー基が炭酸エステル基を構成する置換基；メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基等の、R Oー基がアセタール基を構成する置換基の他、Rとして以下に示す置換基等が挙げられる。置換基 R は、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

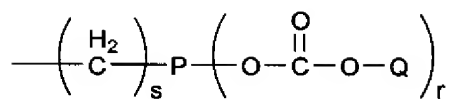
【化 3 3】



【式中、R'、R''及びR'''は、相互に独立な、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は芳香族基であり、Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。】

【 0 0 1 7 】

【化 3 4】

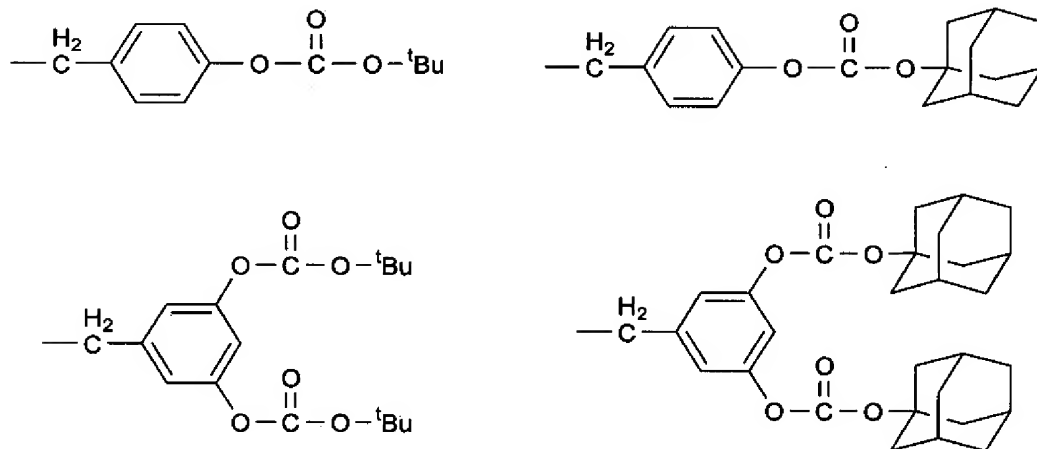


で表される有機基において、芳香族基 P、有機基 Q の炭素数は、好ましくは、それぞれ 6 ～ 10、4 ～ 20 であり、r、s は、それぞれ好ましくは、1 ～ 5、0 ～ 3 である。

【0018】

具体的には、以下の有機基が挙げられる。

【化 3 5】



【0019】

本発明では、基材中の塩基性不純物（例えば、アンモニア、Li、Na、K等のアルカリ金属イオン、Ca、Ba等のアルカリ土類金属イオン等）を、基材が精製される以前に含んでいた該不純物の量の 1/10 以下に減少させることが好ましい。

具体的には、塩基性不純物の含有量は、好ましくは 10 ppm 以下、より好ましくは 2 ppm 以下である。

塩基性不純物の含有量を 10 ppm 以下にすることにより、フォトレジスト基材の放射線に対する感度が劇的に向上し、その結果、フォトレジスト組成物のリソグラフィーによる微細加工パターンが好適に作製可能となる。

【0020】

本発明で用いる化合物は、好ましくは、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズより小さく、好ましくは、5 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以下である。

尚、平均直径は、半経験的軌道法プログラムパッケージ MOPAC 97 の AM1 法で構造最適化を行って得られた構造で、その構造が占める空間のファンデルワールス半径基準の体積を真球と仮定した際の直径として定義される。

【0021】

本発明で用いる化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、基材中に不純物が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

【0022】

本発明では、この化合物を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理して精製する。これにより、塩基性不純物の含有量を 10 ppm 以下にすることができる。このとき、酸性水溶液及びイオン交換樹脂の種類は、除去すべき塩基性不純物の量や種類、あるいは処理すべき化合物の種類等に応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。本発明では、好ましくは酸性水溶液として、濃度が 0.01 ～ 10 モル／リットルの酢酸水溶液を用い、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂を用いる。特に好ましくは、酸性水

溶液として酢酸水溶液を用いて洗浄した後に、カチオン交換樹脂で処理して精製する。

【0023】

このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子線による超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

即ち、本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温下において、上述したようにアモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

【0024】

また、上述の通り、本発明で用いる化合物は、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100 nm以下、特に50 nm以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光や電子線による超微細加工の特徴である20～50 nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2 nm、好ましくは1 nm以下（3 σ ）に抑制することができる。

【0025】

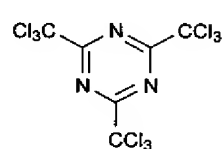
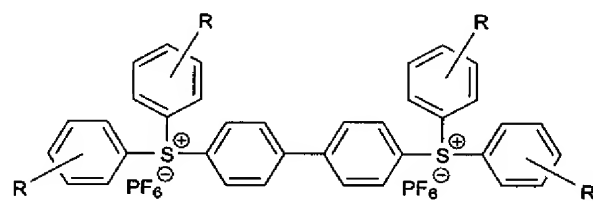
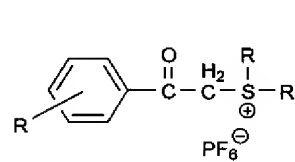
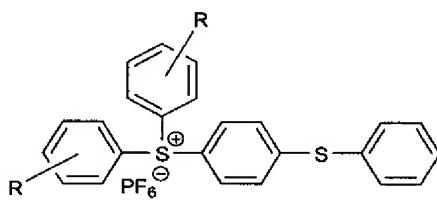
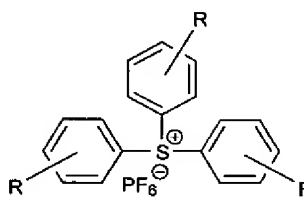
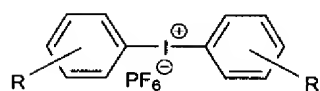
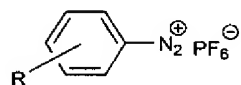
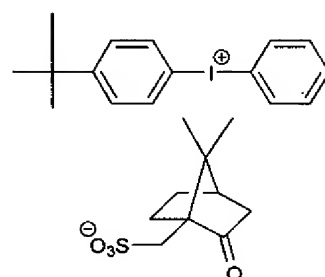
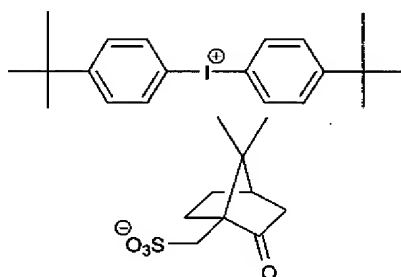
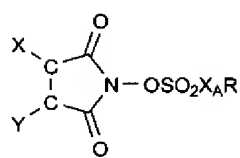
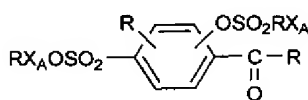
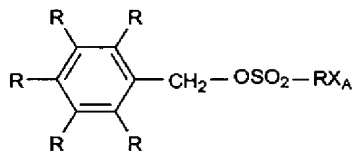
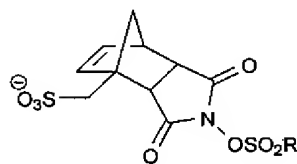
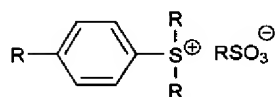
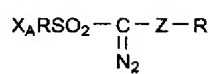
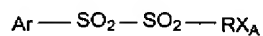
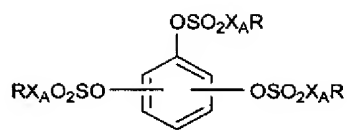
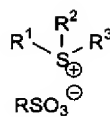
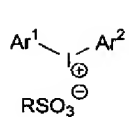
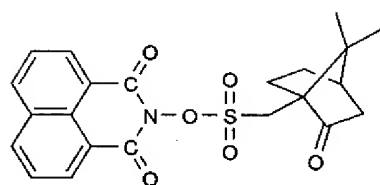
このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、任意の置換基により複数を結合してなる化合物を一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

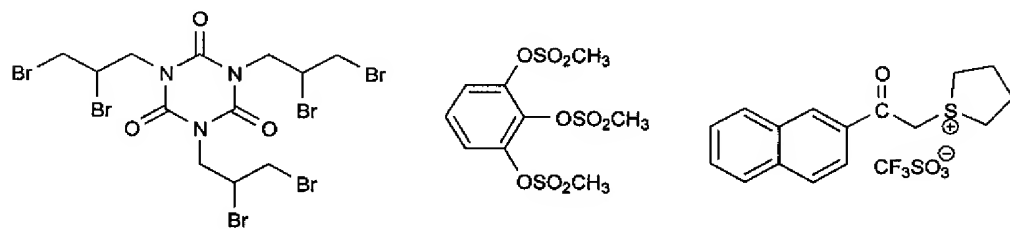
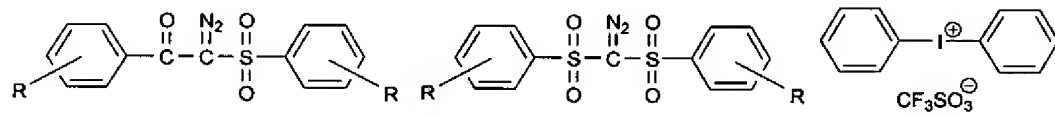
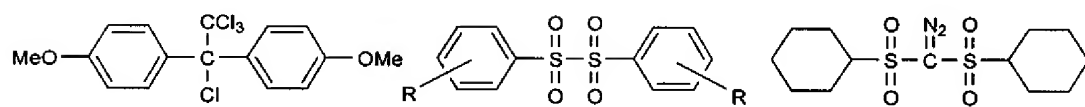
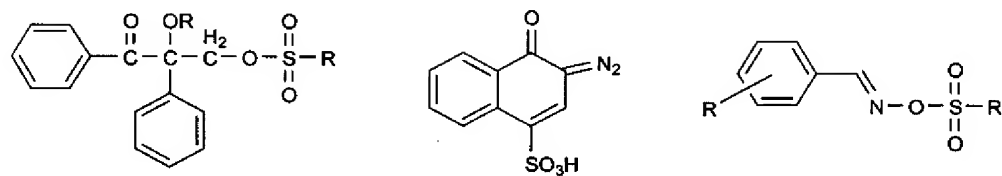
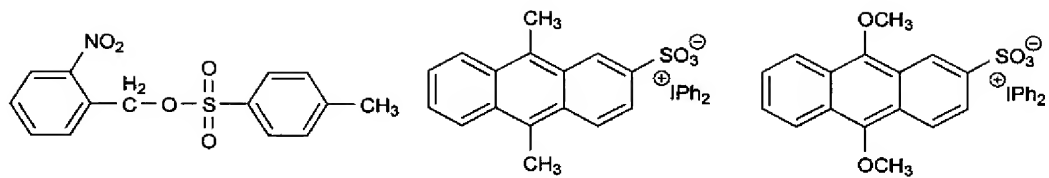
【0026】

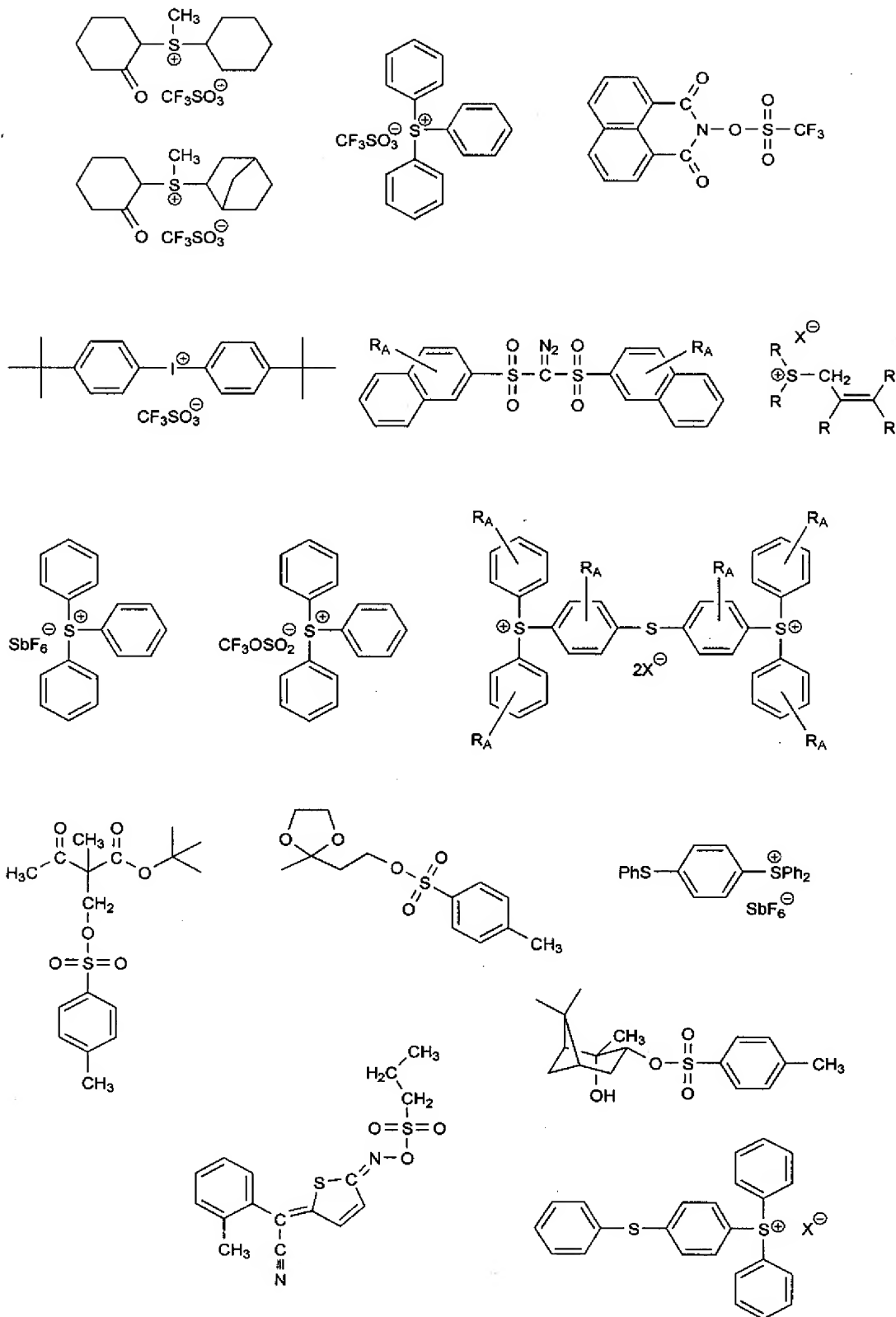
フォトレジスト基材の分子中には、放射線に対して活性なクロモフォアが含まれており、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるが、フォトレジストとしての性能を増強させるため、即ち、感度を向上させるため、本発明の組成物には、クロモフォアとして光酸発生剤（PAG）又は光塩基発生剤（PBG）を添加する。

【0027】

PAGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。PAGの配合比は、通常、フォトレジスト基材に対して50～0.1重量%の範囲で用いるのが一般的である。





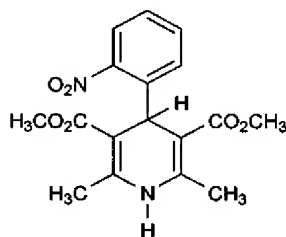
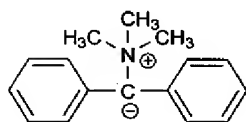
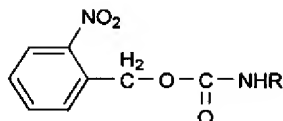
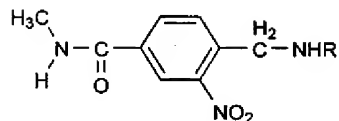


〔Ar、Ar¹、Ar²は、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基であり、R、R¹、R²、R³、R_Aは、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族基であり、X、X_A、Y、Zは、脂肪族スルホニウム基、フッ素を有する脂肪族スルホニウム基、テトラフルオロボレート基、ヘキサフルオロホスホニウム基である。〕

【0028】

P B Gとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。P B Gの配合比は、通常、フォトレジスト基材に対して50～0.1重量%の範囲で用いるのが一般的である。ただし、クロモフォアとしてP B Gを用いる場合は、基材に含まれる塩基性不純物の割合を勘案し、過剰にP B Gを加えている状況になって、反応性が制御できなくなならないようにその添加量を適宜調整することができる。

【化37】



【Rは、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族基である。】

【0029】

本発明の組成物では、クロモフォアとして光酸発生剤(PAG)を含む場合、それからの過剰な量の酸の発生や、発生する酸の所望の場所以外のフォトレジスト薄膜中への移動等により、必要以上の反応が進行して解像度を低下させる場合がある。そこで、フォトレジストとしての性能を、特に解像度の点で向上させるため、さらにクエンチャーとして塩基性化合物を添加する。また、クロモフォアとして光塩基発生剤(PBG)を含む場合は、クエンチャーとして酸性化合物を添加する。

即ち、クエンチャーとは、PAG又はPBGの過剰反応を抑制する添加物として定義される。

【0030】

クエンチャーとしては、公知の塩基性化合物又は酸性化合物の他、同様の作用を持つ他の化合物であっても一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。

本発明では、フォトレジスト組成物への溶解度やフォトレジスト層における分散性や安定性の観点から、クエンチャーとして塩基性有機化合物又は酸性有機化合物を用いることが好ましい。

【0031】

塩基性有機化合物としては、具体的に、キノリン、インドール、ピリジン、ピペリジン等のピリジン類の他、ピリミジン類、ピラジン類、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類の他、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。また、酸性有機化合物としては、具体的に、p-トルエンスルホン酸、フェノール、安息香酸等が挙げられる。

【0032】

クエンチャーの配合比は、通常、フォトレジスト基材に対して25～1×10⁻⁷重量%、即ち、PAG又はPBGに対して50～0.01重量%の範囲で用いるのが一般的である。

【0033】

本発明では、その効果を損なわない範囲で、PAG、PBG、クエンチャー以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

【0034】

組成物中の各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、各成分の組成や配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

【0035】

溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものを使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（2-メトキシエタノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセトキシメトキシプロパン等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

【0036】

本発明の組成物が溶媒を含んでいる場合、各成分の割合は、所望のフォトレジスト層の膜厚を形成するために適する量とするのが好ましい。具体的には、組成物の全重量の1～40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材や溶媒の種類、フォトレジスト層の膜厚等に応じて適宜調節することができる。

【0037】

本発明の組成物は、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウェーハ等の基板上、又はシリコンウェーハに形成された任意の被加工層に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着性になるまで、例えば、80～160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。ただし、加熱条件は、基材や溶媒の種類、フォトレジスト層の膜厚等に応じて適宜調節することができる。

【0038】

次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、極端紫外光により、フォトマスクを通して露光し、又は電子線を任意の方法で照射することにより、基材に含まれる保護基を脱離させ、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、さらに溶解度の相違度を向上させるために、露光後にベークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。

【0039】

本発明の組成物を用いて極端紫外光や電子線による超微細加工を行えば、100nm以細、特に50nm以細の孤立ライン、ライン／スペース（L／S）＝1／1、ホール等のパターンを、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

【実施例】

【0040】

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

製造例1

【フォトレジスト基材】

（1）カリックスー〔4〕-レゾルシナレンの合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した

三口フラスコ（容量500ミリリットル）に、窒素気流下で、レゾルシノール（33g、300ミリモル）と、アセトアルデヒド（17ミリリットル、300ミリモル）を封入した後、窒素微加圧下、蒸留メタノール（300ミリリットル）を投入し、メタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75℃で2時間、加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水（100ミリリットル）で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式（15）のRの全てが水素原子であるカリックスー【4】ーレゾルシナレン（16g、収率40.2%）を得た。この化合物の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。

【0041】

（2）カリックスー【4】ーレゾルシナレン化合物の合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ（容量100ミリリットル）に、上記（1）で得られたカリックスー【4】ーレゾルシナレン（2.07g、3.8ミリモル）と炭酸カリウム（7.32g、30ミリモル）、18-crown-6（0.52g、1.94ミリモル）を封入し、窒素置換した。次いで、アセトン38ミリリットルを加えて溶液とした後に、ブromo酢酸tert-ブチル（3.51g、18ミリモル）を加えて、窒素雰囲気下、75℃のオイルバス中で、24時間攪拌しながら加熱還流した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、反応溶液に氷水を注ぎ、1時間攪拌することにより白色沈殿を得た。これを濾別し、減圧乾燥することにより、上記式（15）のRの50%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、50%が水素原子であるカリックスレゾルシナレン化合物の粗生成物（3.04g、収率80%）を得た。次いで、微量含まれる炭酸カリウムを除去するため、アセトン（10ミリリットル）に溶解し、酢酸水溶液（1モル／リットル、300ミリリットル）に注ぎ、白色結晶を得た。これを濾別、減圧乾燥することにより、精製した上記化合物（2.58g、精製収率85%）を得た。この化合物の構造は、TGA（170℃付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量）、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この化合物に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定性分析の結果、1,000～1,500ppmであった。

【0042】

（3）カリックスー【4】ーレゾルシナレン化合物の精製

上記（2）で得られたカリックスレゾルシナレン化合物（2g）を、1mol/Lに調整した酢酸水溶液（100mL）に投入し、室温下、懸濁状態で3時間攪拌した。これを濾過し、純水（100mL）で3回洗浄した。洗浄後の固体を80℃で減圧乾燥することにより、酢酸水溶液で処理したカリックスレゾルシナレン化合物を得た。次いで、事前にアセトン置換したカチオン交換樹脂（Amberlyst 15J-HG Dry、オルガノ製）をガラスカラムに詰め、そこに処理後の化合物のアセトン溶液を通過させ、該アセトン溶液を減圧濃縮した後、超純水に投入することにより再沈殿を行い、さらに80℃で減圧乾燥することにより、イオン交換処理を行った化合物を1.5g（精製収率75%）得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定性分析の結果、0.5～1.5ppmであった。

【0043】

実施例1

【フォトレジスト組成物】

基材として、製造例1（3）において、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理し、塩基性不純物を除去したカリックスレゾルシナレン化合物87重量部、PAGとしてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホンネート10重量部、クエンチャーとして1,4-ジアザビシクロ【2.2.2】オクタン3重量部からなる固体を、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノールに溶解することにより、フ

フォトレジスト溶液（フォトレジスト組成物）を調整した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピンコート（4000rpm、60秒）し、90℃で180秒加熱することにより、200nmの膜厚の薄膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、電子ビーム露光装置（日本電子製JBX-5DR）を用い、それぞれ20μC/cm²の電子線を照射することにより、線幅及び線間幅が50nm、80nm、120nmのラインアンドスペースパターンの描画を行った。その後、90℃で60秒ベークし、2.38重量%濃度の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理し、純水で洗浄した。その結果、図1に示すように、いずれのラインアンドスペースパターンも明確に得られた。

【0044】

比較例1

【フォトレジスト組成物】

製造例1（3）において、塩基性不純物を除去したカリックスレゾルシナレン化合物を基材として、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノールに溶解することにより、フォトレジスト溶液を作成した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピンコート（5000rpm、60秒）し、90℃で180秒加熱することにより、500nmの膜厚の薄膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、電子ビーム露光装置（クレステック製CABL9000）を用い、それぞれ3200μC/cm²の電子線を照射することにより、線幅50nm、100nm、200nm、500nm、1μm、3μm、6μmの孤立ラインパターンの描画を行った。その後、120℃で60秒ベークし、2.38重量%濃度の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理し、純水で洗浄した。その結果、図2に示すように、電子線照射量が多いながらも、いずれの孤立パターンも明確に得られた。

【0045】

比較例2

【フォトレジスト組成物】

基材として、製造例1（3）において、塩基性不純物を除去したカリックスレゾルシナレン化合物90重量部、PAGとしてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホンエート10重量部からなる固体を、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノールに溶解することにより、フォトレジスト溶液を作成した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピンコート（5000rpm、60秒）し、90℃で180秒加熱することにより、500nmの膜厚の薄膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、電子ビーム露光装置（日本電子製JBX-5DR）を用い、それぞれ20μC/cm²の電子線を照射することにより、線幅及び線間幅が500nm、1μmのラインアンドスペースパターンの描画を行った。その後、110℃で60秒ベークし、2.38重量%濃度の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理し、純水にて洗浄した。その結果、図3に示すように、少ない電子線照射量でパターンが得られ、構造の乱れが見られてはいるが、いずれのラインアンドスペースパターンも明確に得られた。

【0046】

比較例3

【フォトレジスト組成物】

比較例2において、カリックスレゾルシナレン化合物を含んでなるフォトレジスト溶液の代わりに、日本ゼオン製フォトレジストZEP520を用いる以外は比較例2と同様に実施した。その結果、いずれの場合ともラインが残らずに面的な膜減りが起こり、全くパターンが作成されなかった。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明の組成物は、半導体装置等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体装置の性能を飛躍的に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 8 】

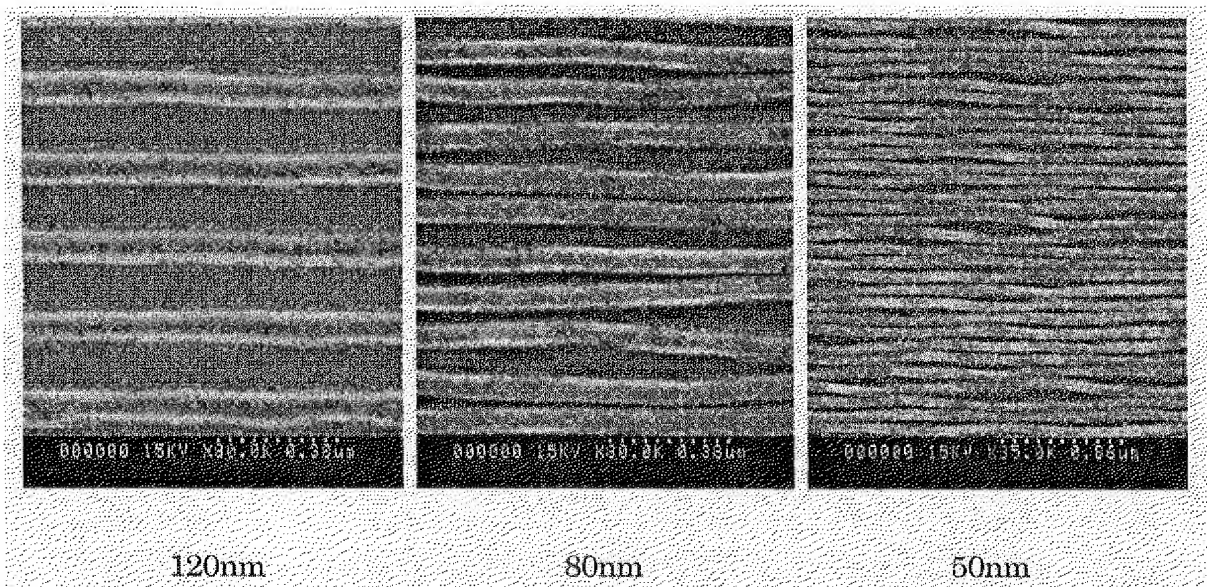
【図 1】 実施例 1 におけるフォトレジスト組成物のラインアンドスペースパターンである。

【図 2】 比較例 1 におけるフォトレジスト組成物の孤立ラインパターンである。

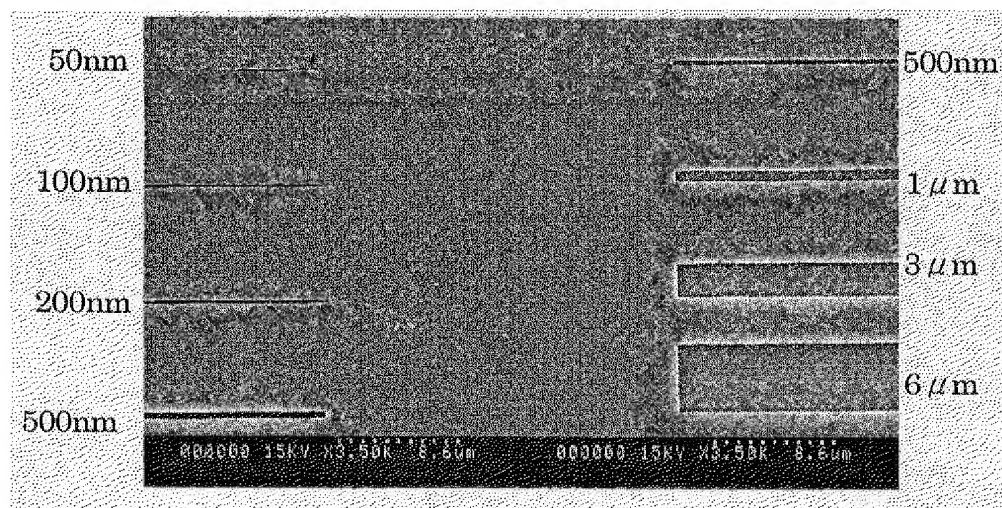
【図 3】 比較例 2 におけるフォトレジスト組成物のラインアンドスペースパターンである。

【書類名】 図面

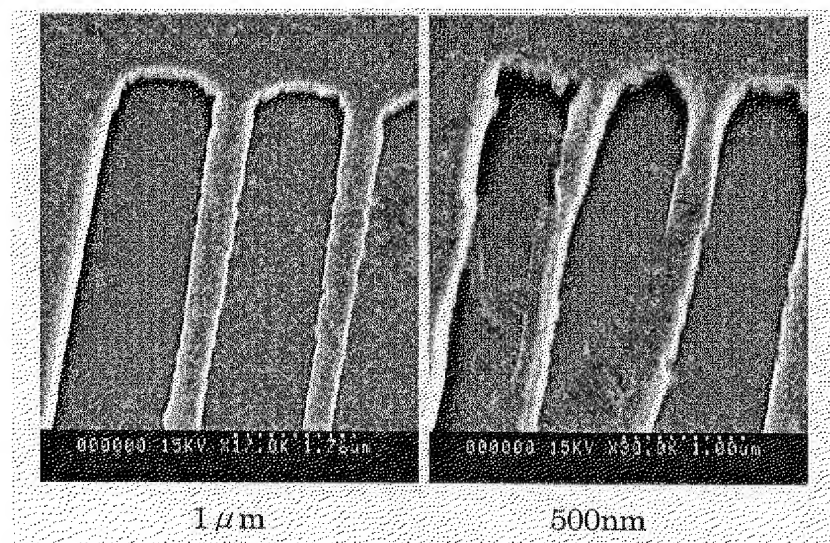
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極端紫外光や電子線等による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

【選択図】 図 1

【書類名】	手続補正書
【提出日】	平成16年 5月11日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-111460
【補正をする者】	
【識別番号】	000183657
【氏名又は名称】	出光石油化学株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100086759
【弁理士】	
【氏名又は名称】	渡辺 喜平
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	特許願
【補正対象項目名】	発明者
【補正方法】	変更
【補正の内容】	
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市姉崎海岸1番地1
【氏名】	石井 宏寿
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市姉崎海岸1番地1
【氏名】	大和田 貴紀
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学内
【氏名】	芝崎 祐二
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学内
【氏名】	上田 充
【その他】	誤記の理由：代理人の錯誤により、発明者「芝崎 祐二」を「柴崎祐二」と誤記いたしました。

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成16年 9月13日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004-111460
【承継人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証する書面 1
 【援用の表示】 特願2004-199675の出願人名義変更届に添付のものを
 援用する。
 【包括委任状番号】 0200131

出願人履歴

0 0 0 1 8 3 6 5 7

20000630

住所変更

東京都墨田区横網一丁目6番1号

出光石油化学株式会社

0 0 0 1 8 3 6 4 6

19900808

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

出光興産株式会社